

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-366164

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08G 63/688
C08K 5/00

(21)Application number : 03-169189

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.1991

(72)Inventor : TACHIKA HIROSHI
TOGAWA KEIICHIRO
FUJIMOTO HIROSHI

(54) AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an aqueous dispersion excelling in workability and giving a coating film excellent in appearance and boiling water resistance.

CONSTITUTION: An aqueous dispersion comprising a polyester resin (A) consisting essentially of an aromatic dicarboxylic acid, a metal sulfonate group-containing dicarboxylic acid and a polyol component having an alkyl side chain and having an acid value of 50 equivalents/106g or above, a water-soluble organic compound (B) having a boiling point of 60-250° C, water (C) and a neutralizing agent (D) and satisfying the following relationships (1)-(3): $A/B/C=(1-70)/(0-69)/(9-99)$ (by weight)... (1), $B/(B+C)=0-0.7$ (by weight)... (2) and $D/\text{acid value of A (by weight)} = 0.1-20$... (3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366164

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P L	8933-4 J		
C 0 8 G 63/688	NNK	7211-4 J		
C 0 8 K 5/00	K J T	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平3-169189	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月13日	(72) 発明者	田近 弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	戸川 恵一郎 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	藤本 弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 水系分散体

(57) 【要約】

【目的】 塗膜外観および耐沸水性に優れ、かつ作業性に優れた水系分散体を提供する。

【構成】 (A) 芳香族ジカルボン酸、スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸およびアルキル側鎖を有するポリ

オール成分を必須成分とし、酸価が50当量/10^g以上のポリエステル樹脂、(B) 沸点60~250℃の水溶性有機化合物、(C) 水および(D) 中和剤を含み、(A)~(D)が式1)~3)を満足する配合比の水系分散体。

式1) $A/B/C=1\sim70/0\sim69/9\sim99$ (重量比)

式2) $B/(B+C)=0\sim0.7$ (重量比)

式3) D/A の酸価 (当量比)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸を全酸成分に対し50～99.99モル%、かつスルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸を全酸成分に対し0.01～20モル%含有し、ポリオール成分として全炭素原子数が6～25であり、かつ炭素原子数1～3のアルキル基側鎖を有するジオールを全ポ*

式1) $A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99$ (重量比)

式2) $B/(B+C) = 0 \sim 0.7$ (重量比)

式3) D/A の酸価 $= 0.1 \sim 2.0$ (当量比)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエステル樹脂を有効成分とする水系分散体に関し、さらに詳しくは、紙、フィルム、鋼板などのコーティング剤、車両用、プレコート用、缶用などの各種塗料用バインダー樹脂、および接着剤などに用いるのに適したポリエステル樹脂の水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より塗料、インキ、コーティング剤、接着および繊維製品や紙などの各種処理剤の分野で有機溶剤が多量に用いられてきているが、近年の石油資源の節約、環境汚染防止、RAC T等の有機溶剤排出規制の実施、さらには消防法の改正に伴う有機溶剤の制限、作業環境濃度の規制強化などと有機溶剤の使用は年々困難な状況となりつつある。

【0003】 そこで種々の方法、例えば(1) ハイソリッドタイプ、(2) 非水系ディスパージョンタイプ、(3) 水系ディスパージョン、(4) エマルジョンタイプ、(5) 無溶剤タイプなどが提案され、すでに実施されているものの多い。これらの中でも水系ディスパージョンタイプはその取扱い易さ故に最も汎用性があり有望視されている。

【0004】 一方、現在使用されている樹脂の多くは、疎水性であり、これをいかに水に分散または水溶化させるかが大きな課題である。さらに、一旦水性化された樹脂より形成された皮膜に耐水性、耐食性、耐候性等をいかに付与するかも重要な課題である。これらの技術的解決はいかなる樹脂についても共通したものであり、ポリエステル樹脂も例外ではない。

【0005】 ポリエステル樹脂を水に分散または水性化させる方法としては、親水性の原料を共重合させる方法、例えばスルホン酸金属塩基を含有する原料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族ジカルボン酸などを単独または併せて共重合する方法などが知られている。しかし、いずれの方法においても優れた水に対する溶解性または分散性を付与するためには多量の上記した親水性原料の使用を必要とし、得られた皮膜の耐水性や耐候性は非常に劣ったものとなる。

【0006】 例えば、特公昭47-40873号公報で

2

*リオール成分に対して30～100モル%含有し、かつ酸価が50当量/10⁶g以上のポリエステル樹脂、
(B) 沸点が60～250℃の水溶性有機化合物、
(C) 水、および(D) 中和剤を含み、かつ(A)、(B)、(C)および(D)が式1)、2)および3)の配合比を満足することを特徴とする水系分散体。

は、全酸成分に対して8モル%以上のスルホン酸金属塩基含有化合物と全グリコール成分に対して20モル%以上のポリエチレングリコールの併用を提案している。また、特開昭50-121336号公報でも同様にスルホン酸金属塩基含有化合物とポリエチレングリコールの併用を提案している。しかしながら、このようなポリエチレングリコールを多量に含有する系では、親水性が強すぎるため、例えば印刷インキ用バインダーとして用いると、吸湿により印刷面が容易にブロッキングを起し、印刷インキのバインダーとしての使用は困難であった。また、塗料やコーティング剤に使用した場合も吸水、吸湿などにより素地との密着性が低下したり、塗膜外観、例えば光沢の悪化やふくれや色相の変化が生じたりして使用に耐えなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 かかる問題点、つまり上記水系分散体より得た皮膜の耐水性を改善するために、特公昭61-058092号公報において、グリコール成分にポリエチレングリコールのような脂肪族エーテル結合を有しないポリアルキレングリコールとスルホン酸金属塩基含有の芳香族ジカルボン酸とを併用したポリエステル樹脂を両親媒性溶剤を使用して分散化した水系分散体がすでに提案され、良好な水分散性と耐水性を得ている。しかしながら、このような水系分散体を用いて作成した塗料においては、それより形成された塗膜の耐水性は優れるものの高度の耐水性が要求される耐沸水性が不十分であり、塗膜外観、例えば表面平滑性、光沢なども必ずしも十分ではない。また、コーティング時ににおいていわゆる皮張り現象が生じやすいため、回収ができなかったり、回収されても均一な塗料にできないなどの問題があり作業性、生産性の点にも問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らはこのような現状を考慮し、塗膜外観および耐沸水性に優れ、かつ作業性に優れた水系分散体を得るべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0009】 すなわち本発明は(A) ポリカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸を全酸成分に対し50～99.99モル%、かつスルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸を全酸成分に対し0.01～20モル%含

有し、ポリオール成分として全炭素原子数が6~25であり、かつ炭素原子数1~3のアルキル基側鎖を有するジオールを全ポリオール成分に対して30~100モル%含有し、かつ酸価が50当量/10⁶g以上のポリエステル樹脂、(B) 沸点が60~250℃の水溶性有機*

式1) $A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99$ (重量比)

式2) $B/(B+C) = 0 \sim 0.7$ (重量比)

式3) $D/A \text{の酸価} = 0.1 \sim 2.0$ (当量比)

【0010】本発明におけるポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸50~99.99モル%、かつスルホン酸金属塩基含有のジカルボン酸0.01~20モル%およびその他のポリカルボン酸0~50モル%より成り、またポリオール成分が全炭素原子数が6~25であり、かつ炭素原子数1~3のアルキル基側鎖を有するジオール30~100モル%および炭素原子数2~25のグリコール0~70モル%より成るポリエステル樹脂に酸価を50当量/10⁶g以上付与したものである。

【0011】スルホン酸塩基含有のジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸などの金属塩を挙げることができる。金属塩としてはLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Feなどの塩が挙げられる。特に好ましいものとしては5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は全ポリカルボン酸成分に対し0.01~20モル%の範囲である。好ましくは0.1~2.0モル%である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸が20モル%を超えると溶液粘度が高くなりすぎ、コーティング適性に劣り、得られる塗膜の耐水性にも劣る。

【0012】スルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、インデンジカルボン酸などを挙げることができ、ポリカルボン酸成分の50~99.9モル%であることが必要であり、好ましくは60~100モル%である。

【0013】スルホン酸金属塩基を含有しないその他のポリカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環族ジカルボン酸などを挙げることができる。その他のポリカルボン酸は0~50モル%で用いられ、好ましくは0~40モル%である。その他のポリカルボン酸が50モル%を超え、芳香族ジカルボン酸が50モル%未満の場合は耐水性、塗膜強度が低下し、粘着性が現れる。

【0014】また、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸あるいは、ヒドロキシ

*化合物、(C) 水および(D) 中和剤を含み、かつ(A)、(B)、(C) および(D) が式1)、2) および3) の配合比を満足することを特徴とする水系分散体である。

ビバリン酸などのヒドロキシカルボン酸、また、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類を必要により使用することができる。また、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のポリカルボン酸も10モル%以下であれば使用することができる。

【0015】ポリオール成分の全炭素原子数が6~25で、かつ炭素原子数1~3のアルキル基側鎖を有するジオールとしては、2-エチル、2-ブチルプロパンジオール、3-メチル-1、5-ペンタンジオール、3-エチル-1、5-ペンタンジオール、3-プロピル-1、5-ペンタンジオール、3-メチル-1、6-ヘキサンジオール、4-メチル-1、7-ヘプタンジオール、4-メチル-1、8-オクタンジオール、4-プロピル-1、8-オクタンジオールなどを挙げることができるが、3-メチル-1、5-ペンタンジオール、2-エチル、2-ブチルプロパンジオールが最も好ましい。本発明の特定のジオール成分の使用量は30~100モル%であり、このジオールを共重合することにより従来にはない優れた水分散性を付与することができ、透明性が高く低粘度の水系分散体あるいは水溶性のワニスを得ることができる。また、樹脂の再溶解性が著しく向上する。

【0016】これは本発明のジオールの分子の動き易さに加え、側鎖のアルキル基が高分子セグメントどうしの凝集性を低下させるためより一層分散しやすくなるためである。水分散体の透明性は塗膜外観、例えば平滑性や光沢に大きな影響を及ぼす。また、低粘度の水分散体が得られるためハイソリッド化が可能である。

【0017】全炭素原子数が6~25で、炭素原子数1~3のアルキル基側鎖が30モル%未満の場合はこれらの効果が不足し、透明性が低下するとともに再溶解性も悪くなってくる。

【0018】その他のアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、プロピエングリコール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールペンタン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド誘導体、ビスフェノールSエチレンオキサイドま

たはプロピレンオキシド誘導体、ビスフェノールFエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどを挙げることができ、その他のアルキレングリコールは0~70モル%の範囲で使用される。

【0019】本発明のポリエステル樹脂はカルボキシル基の導入により50当量/10⁶g、好ましくは100~250当量/10⁶gの酸価を付与する必要がある。酸価の付与により耐水性などの塗膜物性に悪影響を及ぼすスルホン酸金属塩基濃度を減少させても水分散性を付与できる。また、本発明のポリエステル樹脂はカルボキシル基と反応する硬化剤、例えばメラミンなどを配合することにより、親水性のカルボキシル基を導入しても硬化後の塗膜の耐水性を低下させない。また、単独で使

用した場合でも、カルボキシル基はスルホン酸金属塩基よりも親水性が低いため塗膜の耐水性は良好である。

【0020】通常の場合により得られたポリエステル樹脂の酸価が低い場合は重合終了後に無水トリメリット酸、無水フタル酸などの二価以上の酸無水物と常圧下、200~230℃で付加反応させて行うことができる。酸価が50当量/10⁶g未満では低スルホン酸金属塩基濃度において良好な水分散性が得られない。

【0021】本発明のポリエステル樹脂を水に分散させる場合は上記の方法で付加したカルボキシル基を中和剤で中和して解離させる必要がある。アルカリ中和をしないとカルボキシル基が解離せず良好な水分散性が得られない。

【0022】中和剤としては、アンモニア水、メチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、ビス-ヒドロキシプロピル-メチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ビス-2-ヒドロキシプロピルアミン、N-メチル-エタノールアミン、アミノメチルプロパノール、3-アミノ-1-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール、アミノメチル-プロパンジオール、シクロヘキシルアミン、t-ブチルアミンなどのアミン類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの弱酸と強塩基の塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを挙げることができる。これらの中和剤は乾燥、硬化後に塗膜中に残存すると塗膜物性に悪影響を及ぼすため、乾燥、硬化後に揮発して残存しないアンモニア水、ジメチルエタノールアミンなどの低沸点アミンが好ましい。

【0023】本発明においてポリエステル樹脂は単独、あるいは必要により2種以上併用することができる。

【0024】本発明のポリエステル樹脂は好ましくは非晶性であり、そのガラス転移点温度が-30℃~80℃の範囲である。特に好ましくは-20~70℃である。ガラス転移点温度が-30℃未満であると、粘着性を有

し、耐水性に劣るようになる。また、70℃を越えると水分散体の粘度が高くなりコーティング性が悪くなる。

【0025】本発明のポリエステル樹脂の分子量は好ましくは2,500~30,000である。分子量2,500未満では塗膜の強じん性が得られず、30,000を越えると分散体の粘度が高くなるため、ポリエステル樹脂の含有量を高くすることが困難になる。

【0026】本発明のポリエステル樹脂は公知の任意の方法によって製造される。また、このようにして得られたポリエステル樹脂は溶融状態または後述する水溶性有機化合物との溶液状態でアミノ樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などと混合することもできる。あるいはこれらの化合物と一部反応させることもでき、得られた部分反応生成物は同様に水系分散体の原料として供することも可能である。

【0027】本発明に用いられる水溶性有機化合物はポリエステル樹脂の意識的に低められた水に対する親和性を高め、水に対する分散性を補助する目的で使用される。すなわち、本発明のポリエステル樹脂と水溶性有機化合物および水との三者が共存した状態で良好な水分散体が得られる。

【0028】本発明に用いられる水溶性有機化合物は20℃で1リットルの水に対する溶解度が20g以上の有機化合物であり、具体的には脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステルおよびケトン化合物などが挙げられる。例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどの一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブなどのエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート類、エチルカルビトール、n-ブチルカルビトールなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、イソホロンなどのケトン類である。特に好ましいのはn-ブチルセロソルブ、n-ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどである。

【0029】これらの水溶性有機化合物は単独または2種以上を併用することができる。これらの水溶性有機化合物の沸点は60~250℃の範囲にあることが必要である。沸点が60℃未満の場合はポリエステル樹脂をこの有機化合物に混合または溶解あるいは分散させるのに十分な温度を保つことが困難である。一方、沸点が250℃を越えると得られた水系分散体を塗布した後、良好な乾燥性が得られない。

【0030】本発明の水系分散体は(A)ポリエステル樹脂と(B)水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合、溶解し、これに(D)中和剤を溶解した(C)水を加えるか、あるいは(A)と(B)との混合物に(D)中和剤を溶解した(C)水を加え40~120℃で攪拌することにより製造される。

*

$$\text{式2)} \quad A/B/C=1\sim70/0\sim69/9\sim99 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式3)} \quad B/(B+C)=0\sim0.7 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式4)} \quad D/A\text{の酸価}=0.1\sim2.0 \quad (\text{当量比})$$

【0032】水系分散体に含まれる(A)ポリエステルの配合比が(A)+(B)+(C)の総量に対して1重量%未満の場合は水分散体の粘度が低くなりすぎ、コーティング時にハジキを生じやすい。また、70重量%を超える場合は逆に粘度が高くなり過ぎ好ましくない。

【0033】(B)水溶性有機化合物を配合させる場合、(B)水溶性化合物と(C)水との配合割合において、(B)が5重量%以上の場合優れた水分散性および透明性のものが得られ、また、コーティング性に優れるため塗膜の外観に優れる。70重量%を超えると系の引火点が低くなるなどの問題が生じてくる。

【0034】中和剤の配合量は(D)中和剤/(A)ポリエステル樹脂の酸価=0.1~2.0(当量比)、好ましくは1.0~2.0(当量比)の範囲である。この比率が0.1(当量比)未満ではカルボキシル基を十分分解できず、良好な水分散性が得られない。また、2.0(当量比)を超えると乾燥後に塗膜に残存して耐水性を低下させたり、水系分散体を貯蔵中にポリエステル樹脂が加水分解するなどの悪影響を及ぼす。

【0035】本発明の水系分散体はそのままでも使用されるが、さらに架橋剤であるアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物の群より選ばれた1種以上の化合物を配合して使用することができる。

【0036】アミノ樹脂としては、例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどのホルムアルデヒド付加物、さらにこれらの炭素原子数が1~6のアルコールによるアルキルエーテル化合物を挙げることができる。具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN、N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが、好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンであり、それぞれ単独または併用して使用することができる。

【0037】エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソ

*【0031】いずれの方法においても(A)ポリエステル樹脂、(B)水溶性有機化合物、(C)水、および(D)中和剤の配合比は水分散体の性能を保持するうえで重要な要素であり、式1)、2)、および3)の配合比を満たすことが必要である。

フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0038】さらにイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0039】イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾ

ール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロロヒドリン、1、3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、 ϵ -ブタノール、 ϵ -ペンタノール、などの第3級アルコール類、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

【0040】これらの架橋剤には硬化剤あるいは促進剤を併用することもできる。架橋剤の配合方法としては (A) ポリエステル樹脂に混合する方法、さらにあらかじめ (B) 水溶性有機化合物または (C) 水との混合物に溶解または分散させる方法があり、架橋剤の種類により任意に選択することができる。

【0041】本発明の水分散体はプラスチックフィルムに対してインラインやオフラインでコーティングするコーティング剤として作業性、皮膜特性の点から特に好適である。

【0042】本発明の水分散体には、顔料、染料および各種添加剤を配合して使用することができ、特にプレコート塗料に好適である。また、スプレー塗装もできる。

【0043】

【実施例】以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例において単に部とあるものは重量部を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

(1) 分子量

GPC測定により、ポリスチレン換算で数平均分子量を求めた。

(2) 酸価

試料0.2gを精秤し20mlのクロロホルムに溶解した。ついで、0.01Nの水酸化カリウム(エタノール溶液)で滴定して求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

(3) ガラス転移点温度

示差走査熱量計(DSC)を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料5mgをアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クランプして用いた。

【0044】(4) 透明性

水系分散体を目視判定した。ただし、固形分(ポリエステル含有量)が30%を越えるものは分散に用いたもの

と同じ(B)水溶性有機溶剤/(C)水 混合比の混合溶剤で固形分30%に希釈して目視判定した。

◎:半透明、○:透明感のある乳白色、△:透明感のない乳白色、×:分散時にゲル化、分散不良

【0045】(5) 分散安定性

水系分散体を常温で1ヶ月貯蔵後、目視判定した。

○:良好、△:沈殿するが攪拌により再分散する、

×:分離、ゲル化××:初期において良好な分散体が得られない

10 (6) 再溶解性

水系分散体の5重量%をガラス板上に広げ12hr風乾させる。風乾させたものを再度元の水分散体にもどし均一に分散するかをテストした。

○:良好、△:一部分散、×:分散しない

【0046】(7) 耐水性

水系分散体100固形部に対し、メラミン(スミマールM30W、住友化学工業株製)を25固形部、バトールエンスルホン酸(触媒)を0.25固形部、酸化チタン100部、ガラスビーズ250部を配合したものをペイントシェカーで5時間振とう分散した。ついで、亜鉛鉄板上に乾燥後の膜厚が15 μ mなるように塗布し、230℃×1分焼き付けた。得られた塗装板を沸騰水中で2hr煮沸処理し光沢保持率(%)で評価した。光沢保持率は次式により算出した。

光沢保持率(%) = (処理後の光沢/初期の光沢) × 100

(8) 塗膜外観

塗膜外観を目視判定した。

○:良好、×:著しいハジキまたはブツが認められる。

【0047】合成例 (a)

ジメチルテレフタル酸194部、ジメチルイソフタル酸162部、無水トリメリット酸3.8部、3-メチルー1、5-ペンタンジオール472部、3、5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム1.2部、チタンブトキサイド0.20部を1Lフラスコに仕込み、4時間かけて230℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行った。ついで180℃まで冷却し、セバシン酸20部を仕込み3時間かけて230℃まで徐々に昇温しエステル化反応を行った。ついで、30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行うとともに温度を250℃まで昇温し、さらに250℃、1mmHg以下で60分間後期重合を行った。重合後窒素気流下で200℃まで冷却し無水トリメリット酸7.7部を仕込み1時間かけて230℃まで昇温し付加反応させ、淡黄色の樹脂を得た。

【0048】得られた共重合ポリエステル樹脂(a)はNMRなどの組成分析の結果、酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/トリメリット酸/5-ナトリウムスルホイソフタル酸/トリメリット酸(後付加)

50 = 50/41.8/5/1/0.2/2(モル比)、グ

リコール成分が3-メチル1,5-ペンタンジオール100(モル比)であった。GPC測定からの数平均分子量(Mn)は8,700、酸価は172当量/10⁶g、ガラス転移点温度は2℃であった。

【0049】合成例 (b) ~ (n)

*

【表1】

合 成 例		a	b	c	d	e
樹 脂 組 成 性	テレフタル酸	50	50	50	50	60
	イソフタル酸	41.8	47	46	42	36
	トリメット酸	1	—	—	3	—
	5-ナトリウム スルホイソフタル酸	0.2	1	2	1	2
	セバシン酸	5	—	—	—	—
	トリメリット酸(後付加)	2	2	2	2	2
モ ル 比	MPD ¹⁾	100	100	40	40	55
	エチレングリコール	—	—	—	18	—
	ネオペンチルグリコール	—	—	80	42	—
	1,8-ヘキサジオール	—	—	—	—	45
	ジエチレングリコール	—	—	—	—	—
樹 脂 特 性	分子量(Mn)	8,700	16,200	7,500	6,800	13,500
	酸価(当量/10 ⁶ g)	172	168	165	352	175
	ガラス転移点(℃)	2	8	35	34	0

1) : MPD、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(タテ化型)

* : 比較ポリエステル樹脂

【0051】

【表2】

合 成 例		f *	g *	h *	i *	j *
樹 脂 組 成 性	ポリカルボン酸成分					
	テレフタル酸	50	50	50	50	60
	イソフタル酸	42	50	49	46	29
	トリメット酸	1	—	—	—	—
	5-ナトリウム スルホイソフタル酸	—	—	1	4	21
	セバシン酸	5	—	—	—	—
モ ル 比	トリメリット酸 (後付加)	2	—	—	—	—
	MPD ¹⁾	100	100	100	100	100
	エチレングリコール	—	—	—	—	—
	ネオペンチルグリコール	—	—	—	—	—
	1, 6-ヘキサジオール	—	—	—	—	—
樹 脂 特 性	ジエチレングリコール	—	—	—	—	—
	分子量 (Mn)	9,500	12,200	9,800	13,600	13,500
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	178	25	17	20	8
	ガラス転移点 (°C)	2	7	5	7	8

1) : MPD、3-メチル-1,5-ヘキサンジオール (タリメット)

* : 比較ポリエステル樹脂

【0052】

【表3】

合 成 例		k *	l *	m *	n *
樹 脂 組 成 分	テレフタル酸	—	50	50	50
	イソフタル酸	41	46	45	46
	トリメット酸	1	—	—	—
	5-ナトリウム スルホイソフタル酸	1	2	3	2
	セバシン酸	55	—	—	—
	トリメリット酸 (後付加)	2	2	2	2
モ ル 比 成 分	MPD ¹⁾	100	28	—	—
	エチレングリコール	—	—	50	—
	ネオペンチルグリコール	—	72	50	—
	1, 6-ヘキサンジオール	—	—	—	—
	ジエチレングリコール	—	—	—	100
樹 脂 特 性	分子量 (Mn)	18,000	12,000	18,200	6,800
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	150	170	180	163
	ガラス転移点 (°C)	-30	43	67	22

1) : MPD、3-メチル-1,5-ヘキサンジオール (ケミ製)

* : 比較ポリエステル樹脂

【0053】実施例 1

ポリエステル樹脂 (a) 30部、ブチルカルビトール2.1部、28%アンモニア水0.8部、水49部を1リットルフラスコに仕込み、80℃で3時間かけて分散を行った。得られた水系分散体は常温においても安定であり、半透明の良好なものであった。この水分散体を用いて再溶解性テストをところ行ったところ、すみやかに再

分散し再溶解性は良好であった。次に所定の耐水性テストを行ったところ塗膜にプリスター、光沢減少などの問題はなく良好であった。また、本水分散体は透明性に優れており、塗膜外観 (光沢、平滑性) も良好であった。結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

		実施例				
		1	2	3	4	5
(A)	ポリエステル樹脂	a	b	b	b	b
	(部)	30	30	40	30	30
(B)	ブチルカルビートル (部)	21	—	12	14	—
	ブチルセロソルブ (部)	—	21	—	—	—
	プロピレングリコール モノエチルエーテル (部)	—	—	—	—	21
(C)	水 (部)	49	49	48	56	49
(D)	2.8%アンモニア水 (部)	0.8	0.8	—	0.8	—
	ジメチルエタノールアミン (部)	—	—	0.6	—	0.5
配合比	A/B/C (重量比)	30/21/49	30/21/49	40/12/48	30/14/56	30/21/49
	B/(B+C) (重量比)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
	D/(Aの総部) (当量比)	1.2	1.2	1.0	1.2	1.2
分散体特性	分散安定性	○	○	○	○	○
	透明性	◎	◎	◎	◎	◎
	再溶解性	○	○	○	○	○
塗膜特性	耐水性 (光沢保持率%)	95	93	95	95	96
	外観	○	○	○	○	○

【0055】実施例 2～8

ポリエステル (b) ～ (e) について表4～5に示す分散組成物について実施例1と同様に評価した。

【0056】

【表5】

			実 施 例		
			6	7	8
(A)	ポリエステル樹脂		c	d	e
		(部)	30	30	35
(B)	ブチルカルビートル	(部)	21	—	13
	ブチルセロソルブ	(部)	—	21	—
	プロピレングリコール モノエチルエーテル	(部)	—	—	—
(C)	水	(部)	49	49	52
(D)	28%アンモニア水	(部)	0.8	0.7	—
	ジメチルエタノールアミン	(部)	—	—	0.6
配 合 比	A/B/C	(重量比)	30/21/49	30/21/49	35/13/52
	B/(B+C)	(重量比)	0.3	0.3	0.2
	D/(Aの酸価)	(当量比)	1.2	0.5	1.0
分 散 体 特 性	分散安定性		○	○	○
	透明性		○	○	○
	再溶解性		○	○	○
塗 膜 特 性	耐水性 (72時間保持率%)		90	92	94
	外観		○	○	○

* : 比較ポリエステル樹脂

【0057】 比較例 1～12

実施例ポリエステル (a)、(b) および比較ポリエ
テル (f)～(n) について実施例 1 と同様に表 6～8

に示す分散組成で評価を行った。

【0058】

【表 6】

		比較例				
		1	2	3	4	5
(A) ポリエステル樹脂		a	b	b	f*	g*
	(部)	30	30	40	30	30
(B) プチルセロソルブ	プチルカルビートル (部)	21	—	12	14	—
	プロピレングリコールモノエチルエーテル (部)	—	56	—	—	—
	プロピレングリコールモノエチルエーテル (部)	—	—	—	—	21
(C) 水	(部)	49	14	48	56	49
(D) 2.8%アンモニア水	(部)	—	0.8	—	0.8	—
	ジメチルエタノールアミン (部)	—	—	—	—	0.1
配合比	A/B/C (重量比)	30/21/49	30/56/14	40/12/48	30/14/56	30/21/49
	B/(B+C) (重量比)	0.3	0.8	0.2	0.2	0.3
	D/(Aの重量) (重量比)	0	1.2	0	1.2	1.7
分散体特性	分散安定性	××	○(←)状	××	×	××
	透月性	×	⊙	×	×	×
	再溶解性	×	△	×	△	×
塗膜特性	耐水性 (40℃浸漬率%)	—	78	—	97	—
	外観	—	×	—	×	—

* : 比較ポリエステル樹脂

【0059】

【表7】

			比較例			
			6	7	8	9
(A)	ポリエステル樹脂		h*	i*	j*	k*
		(部)	30	30	30	35
(B)	ブチルカルビートル	(部)	—	14	14	—
	ブチルセロソルブ	(部)	14	—	—	20
	プロピレングリコール モノエチルエーテル	(部)	—	—	—	—
(C)	水	(部)	58	56	56	45
(D)	28%アンモニア水	(部)	0.1	0.1	0.05	0.5
	ジメチルエタノールアミン	(部)	—	—	—	—
配合比	A/B/C	(重量比)	30/14/56	30/14/56	30/14/56	35/20/45
	B/(B+C)	(重量比)	0.2	0.2	0.2	0.3
	D/(Aの酸価)	(当量比)	1.5	1.5	1.5	1.0
分散体特性	分散安定性		××	○	○	○
	透明性		×	◎	◎	◎
	再溶解性		×	○	○	○
塗膜特性	耐水性 (光沢保持率%)		—	37	(劣)	(劣)
	外観		—	○	○	○

* : 比較ポリエステル樹脂

【0060】

【表8】

		比較例		
		10	11	12
(A)	ポリエステル樹脂	1*	m*	n*
	(部)	30	30	35
(B)	ブチルカルビートル (部)	21	—	13
	ブチルセロソルブ (部)	—	21	—
	ポリビレングリコール モノエチルエーテル (部)	—	—	—
(C)	水 (部)	49	49	52
(D)	28%アンモニア水 (部)	0.8	0.8	—
	ジメチルエタノールアミン (部)	—	—	0.6
配合比	A/B/C (重量比)	30/21/49	30/21/49	35/13/52
	B/(B+C) (重量比)	0.3	0.3	0.2
	D/(Aの酸価) (当量比)	1.2	1.2	1.0
分散体特性	分散安定性	×	×	×
	透明性	×	×	×
	再溶解性	△	×	×
塗膜特性	耐水性 (光沢保持率%)	75	78	65
	外観	×	×	×

* : 比較ポリエステル樹脂

【0061】表4～8で明らかのように、本発明の水系分散体はその分散安定性、透明性および再溶解性に優れ、さらには、その塗膜特性である耐水性と外観（光沢、顔料分散性、色安定性、平滑性）にも優れている。

【0062】

【発明の効果】本発明の水系分散体はスルホン酸金属塩基濃度が低濃度においても非常に水分散性が良好であり、透明性の良好な水系分散体が得られる。そのため、従来相反と言われていた水分散性と耐水性ともに優れるため、コーティング剤、バインダー、塗料および接着剤、繊維および紙処理剤として有用である。また、本

発明の水系分散体はそれ自体透明性を有するものであり、仕上がり塗膜外観に優れるようになり、とくにコーティング剤（プラスチックフィルムのインラインコーティングやオフラインコーティング）、塗料として好適である。さらには、本発明の水系分散体は再溶解性にも優れるため従来の溶剤型と同様なりサイクル使用が可能となり、作業性および生産性の点でも有用である。また、本発明の水系分散体は低粘度かつ不均一系であるため、溶剤型の高分子ポリエステルでは困難であったスプレー塗装が可能である上、ハイソリッド化も可能である。